

# BEITRÄGE ZUM HALLWACHSEFFEKT

## INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT  
ZU BERLIN.



Von

KARL HERRMANN

aus Berlin.

Tag der Promotion: 16. Mai 1908.

Referenten:

Geh.-Rat Prof. Rubens

Geh.-Rat Prof. Planck

§ 1. Die lichtelektrische Erscheinung ist seit ihrer ersten Wahrnehmung durch Hertz<sup>1)</sup> als Beeinflussung der Funkenstrecke durch ultraviolette Bestrahlung und der Beobachtung von Hallwachs<sup>2)</sup> in ihrer primären Form als Entladung negativ geladener Metallplatten durch ultraviolettes Licht, von zahlreichen Forschern untersucht worden.<sup>3)</sup> Es hat sich gezeigt, daß der Effekt hinsichtlich des Materials sowohl, als auch des benutzten Lichts sehr verschieden ist. Eine klare und einfache Gesetzmäßigkeit, nach der die Substanzen in diesen Beziehungen anzuordnen sind, hat sich aber bis jetzt nicht finden lassen. Was man darüber weiß ist mehr qualitativer und quantitativer Natur, und besteht im wesentlichen darin, daß der Effekt meist um so größer wird, je mehr man sich dem ultravioletten Ende des Spektrums nähert, und auch je elektropositiver das Metall ist. Quantitativen Beobachtungen des Effekts nach dieser Richtung hin stehen verschiedene Schwierigkeiten im Wege, von denen eine die Inkonstanz ausgiebiger ultravioletter Lichtquellen, eine andere das Phänomen der Ermüdung ist, durch welche letztere der Effekt in jeder Beziehung verändert wird.

---

<sup>1)</sup> Hertz, Wied. Ann. 31, p. 583, 1887.

<sup>2)</sup> Hallwachs, Wied. Ann. 33, p. 301, 1888.

<sup>3)</sup> Umfangreiche Literaturverzeichnisse geben die Arbeiten von E. v. Schweidler, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 1, p. 358, 1904, sowie M. Trautscholdt, Jahresb. d. Nikolaigymnasiums zu Leipzig 1906.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, unter möglichster Vermeidung beider Übelstände einmal eine Reihe für die reinen Metalle in Luft bei Bestrahlung mit der Bogenlampe aufzustellen. Ein zweiter Teil richtet sich auf die Verbindungen einiger Metalle mit den Elementen Schwefel, Selen und Tellur. Endlich wurde versucht durch Einschaltung verschiedener absorbierender Medien zwischen Zelle und Lichtquelle einigen Aufschluß über die Rolle zu erhalten, welche die benutzte Strahlenquelle bei diesen Messungen spielt.

§ 2. Zur Messung wurde die Anordnung verwendet, die Righi, <sup>1)</sup> Stoletow <sup>2)</sup> und Hallwachs <sup>3)</sup> benutzten, bei welcher die untersuchte Platte durch ein Drahtnetz hindurch bestrahlt wird, so daß bei stetiger Verbindung der Platte mit dem negativen Pol einer Spannungssäule und bei konstantem Abstand zwischen Platte und Netz ein bestimmtes Potentialgefälle in diesem „Plattennetz-Kondensator“ herrscht. Man kann dann das Drahtnetz durch ein Galvanometer mit dem anderen Pole der Spannungsquelle verbinden und so direkt den durch die Bestrahlung ausgelösten Strom bestimmen, oder aber die auf das Drahtnetz in gemessener Zeit überfließende Elektrizitätsmenge elektrometrisch feststellen.

Den größten Übelstand bei lichtelektrischen Messungen bildet die Inkonstanz der Lichtquelle. Man kann dies vermeiden, wenn man auf absolute Messungen verzichtet und eine Vergleichszelle benutzt, wie das in neuerer Zeit auch von vielen Beobachtern getan wird. <sup>4)</sup> Besonders geeignet

---

<sup>1)</sup> Righi, Rend. Linc. 4, 1888. (Beibl. 12, 286.)

<sup>2)</sup> Stoletow, C. R. 106, p. 1149, 1888. (Beibl. 12, 605.)

<sup>3)</sup> Hallwachs, in vielen Arbeiten z. B. Ann. 13, p. 38, 1904.

<sup>4)</sup> Ladenburg, Dissert. Leipzig 1903. Ann. 12, p. 558, 1903.  
Lienhop, Dissert. Kiel 1906.

Hallwachs, Sächs. Ber. Leipzig 1903. p. 341.

Ramsey und Spencer, Phil. Mag. 12. p. 397, 1906

scheinen dazu zwei Substanzen, die nach den Untersuchungen von Hallwachs <sup>1)</sup> eine recht konstante Empfindlichkeit aufweisen, nämlich Kupferoxyd und Platin. Über die Erfahrungen, die ich selber mit solchen „Normalzellen“ gemacht habe, ist im § 9 berichtet. Es empfiehlt sich auch, die Beobachtungen der untersuchten Platte und der Normalzelle nicht hintereinander, sondern gleichzeitig anzustellen, wie dies Ladeburg im zweiten Teil seiner Dissertation getan hat. Man kann nämlich dann eine Nullmethode anwenden, bei welcher der Effekt an der einen Platte den an der anderen kompensiert, und zwar durch meßbare Veränderung irgendwelcher die Wirkung bedingenden Größen.

Bei der hier gewählten Anordnung, bei welcher die von der Platte an das Drahtnetz abgegebene Elektrizitätsmenge zur Messung benutzt wurde, wurden die Abstände beider Zellen von der Lichtquelle verändert, bis die in derselben Zeit aufgefangenen Elektrizitätsmengen dieselben waren. Dies wurde dadurch konstatiert, daß die Nadel eines Quadrantelektrometers, dessen Quadranten mit den Drahtnetzen in Verbindungen standen, bei Aufladung in Ruhe blieb.

§ 3. Die Anwendbarkeit des photometrischen Grundgesetzes scheint nach den Beobachtungen einer Anzahl von Forschern zulässig. Lenard <sup>2)</sup> findet, daß einer Variation der Entfernung eine dem Quadratgesetz soweit entsprechende Wirkung folgt, als der schwankende Metallfunken die Messung ermöglichte. Elster und Geitel <sup>3)</sup> benutzen eine Ka-Zelle zur photometrischen Messung, und legen <sup>4)</sup> der Konstruktion eines lichtelektrischen Photometers das Quadratgesetz zugrunde, dessen Gültigkeit auch durch ihre Messungen bestätigt wird.

<sup>1)</sup> Hallwachs, Phys. Zs. 5. p. 489, 1904.

<sup>2)</sup> Lenard, Ann. 8, p. 149, 1902.

<sup>3)</sup> Elster und Geitel, Ann. 48, p. 625, 1893.

<sup>4)</sup> Dieselben, Wien. Ber. 101, p. 703, 1892.

Aus den Arbeiten dieser Forscher scheint hervorzugehen, daß man mit einer merklichen Absorption des ultravioletten Lichtes durch die Luft bei diesen Messungen nicht zu rechnen hat. Nach den Angaben von Cornu <sup>1)</sup> findet starke Absorption erst bei 184,2  $\mu\mu$  statt, aus welchem Bezirk die Bogenlampe wohl nicht mehr viel entsendet. Eine Bestätigung der Ansicht, daß die Absorption zu vernachlässigen ist, kann auch in den später im § 8 von mir mitgeteilten Messungen über die Schwächung des Lichtes durch ein Drahtnetz gefunden werden.<sup>2)</sup>

### Apparat und Methode.

§ 4. Auf Grund der im Vorhergehenden dargelegten Überlegungen wurde die Versuchsanordnung schließlich folgendermaßen gewählt (vgl. Fig. 1). Gegenüber der Bogenlampe L war eine doppelte hölzerne Schlittenführung Sch. auf einem Tische fest montiert. Auf dieser Schlittenführung wurden die an hölzernen Schlittenklötzen befestigten Zellen

<sup>1)</sup> Winkelmann, Handb. d. Physik. 6, p. 737.

<sup>2)</sup> *Nach Abschluss dieser Arbeit ist von Griffith (Phil. Mag. 14, p. 297, 1907) eine Untersuchung veröffentlicht worden, welche die Proportionalität zwischen lichtelektrischem Effekt und Intensität der Bestrahlung in Frage stellt, sowie eine erhebliche Absorption des ultravioletten Lichtes durch Luft und Wasserstoff konstatiert. Die Richtigkeit dieser Ergebnisse würde freilich die hier angewandte Methode, sowie jede photometrische Benutzung einer lichtelektrischen Zelle (cf. Hallwachs, Ann. 13, p. 38, 1904, sowie Meyer, Ann. 12, p. 849, 1903) verbieten. Indessen stehen die Resultate Griffiths in Widerspruch mit denen sämtlicher anderen Forscher, die das Verhältnis zwischen Lichtintensität und lichtelektrischem Effekt untersucht und innerhalb der Versuchsfehler Proportionalität gefunden haben.*

ZZ — weiter unten beschriebene Glasgefäße — hin und her geführt, ganz nach der Art, wie man Linsen oder dgl. auf einer optischen Bank bewegt. Eine an der Schlittenführung feste Skala erlaubte den Abstand der Zelle vom Nullpunkt abzulesen. Die Zuleitung zum Elektrometer El. war in Paraffin isoliert und mit Weißblech, das zur Erde abgeleitet war, umgeben. Nur längs der Schlittenführung waren die Zuleitungen nicht allseitig geschützt. Hier wurde die leitende Verbindung durch Quecksilberrinnen QQ hergestellt, welche, in Paraffin isoliert, von gleichfalls geerdeten, oben offenen halbzylindrischen Weißblechen umgeben waren. In diese Quecksilberrinnen tauchten die mit den Drahtnetzen unmittelbar verbundenen Metallstifte. Auf diese Weise war eine freie Beweglichkeit der Schlittenklötze unter Aufrechterhaltung eines stets zuverlässigen Kontaktes ermöglicht. Die Isolation genügte vollkommen. — Schlitten und Bogenlampe waren zu einander orientiert. Das Bild des Kohlebogens wurde durch eine mit dem Lampengehäuse fest verbundene Linse auf der Wand entworfen, und stets an derselben, durch Marken festgelegten Stelle gehalten. Die Regulierung der Lampe erfolgte mit der Hand. Der Schlitten stand so, daß sich beide Zellen symmetrisch zu einer durch den Kohlebogen gehenden Mittelebene befanden. Die Zuleitungen führten zu je einem Quadrantenpaar des Dolezalekschen Elektrometers. Die Nadel war an einem Wollastonedraht aufgehängt und befand sich stets auf dem Potential eines Hochspannungskastens B von 68 Zellen, der eine Spannung von 150 Volt aufwies. Die Empfindlichkeit betrug ca. 100 Doppelmillimeter für 0,2 Volt bei 0,9 Meter Skalenabstand. Das Gehäuse war geerdet. Beobachtet wurde objektiv durch einen vom Spiegel entworfenen Lichtzeiger. Parallel mit den Quadranten und Drahtnetzen war je eine Kapazität C geschaltet, gebildet aus kreisrunden, abgeschliffenen Konden-

satorplatten von 14,8 cm Durchmesser, die durch kleine Ebonitstückchen von 0,625 mm Dicke voneinander getrennt, als Luftkondensatoren angeordnet waren. Diese Kondensatoren dienten dazu, die Kapazität zu vergrößern, und vor allem sie auf beiden Seiten gleich zu machen. Mittels zweier Kommutatoren war die Zugehörigkeit der Kondensatoren und der Zellen zu den Quadranten vertauschbar.<sup>1)</sup>

§ 5. Die lichtelektrischen Zellen bestanden aus Glasgefäßen von zirka 4 cm Weite, die in der Mitte durch einen Schliff auseinander zu nehmen waren (vgl. Fig. 2). Das vordere am Holzklotz befestigte Stück V hatte unten ein Ansatzstück von 10 mm Weite, durch welches ein mittels Bernstein B isolierter Metalldraht hindurchgeführt war, auf dem das zum Auffangen der Elektrizität bestimmte Drahtnetz D saß. Am anderen Ende tauchte der Metalldraht in die Quecksilberrinne. Der hintere Teil H des Gefäßes war in diesen vorderen Teil eingeschliffen und konnte somit abgehoben werden. Er lief nach hinten gleichfalls in ein 10 mm weites Rohr aus, in dem ebenso ein durch Bernstein isolierter Draht steckte, auf welchen die zu untersuchenden Metallplatten P mit Hilfe einer Messinghülse aufgeschoben wurden. Dieser Draht war mit dem negativen Pol des Hochspannungskastens verbunden. Der Abstand zwischen Platte und Drahtnetz betrug etwa 3 mm. Die Regulierung dieses Abstandes beim Aufstecken auf den Metallstift geschah durch einen kleinen hölzernen Apparat, auf den der Schliff des Gefäßes paßte, und der die Platten nur bis zu einer gewissen Höhe aufzuschieben erlaubte (vgl. Fig. 3). Der Durchmesser der untersuchten kreisrunden Platten war 29 mm. Der Abstand der beiden in den zwei Zellen befindlichen Platten — Versuchs- und Vergleichsplatte — betrug 8 cm vom Mittelpunkt zu Mittelpunkt gerechnet.

<sup>1)</sup> In der Figur ist nur der letztere gezeichnet.

Die Bogenkohlen waren von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft in Berlin bezogene Dochkohlen. Die positive trug die Aufschrift: A. Dochkohle C. Gebr. Siemens, Charlottenburg, die negative die Aufschrift: Plania. Die Lampe brannte mit etwa 8 bis 9 Amp. Der Strom wurde der Leitung der städtischen Zentrale (110 Volt) entnommen.

§ 6. Der Verlauf einer Beobachtung gestaltete sich nun folgendermaßen. Im Ruhezustand waren die Zuleitungen mittels eines aus Quecksilbernäpfen und Drahtbügeln gebildeten Kontaktes (S in Fig. 1) geerdet. Zu Beginn des Versuches wurden beide Erdkontakte gleichzeitig gelöst. Der Lichtzeiger bewegte sich dann nach der Seite des stärkeren Stroms. Beide Zuleitungen wurden dann schnell wieder geerdet und die Versuchszelle näher zur Lampe hin oder weiter fortgeschoben, je nachdem der von ihr verursachte Strom schwächer oder stärker gewesen war. Dann wurden die Kontakte wieder aufgezogen, und die Beobachtung begann von neuem. Das Verschieben auf der optischen Bank wurde nun so lange fortgesetzt, bis die Nadel bei Aufhebung der Erdkontakte in Ruhe blieb. Dann wuchsen die Potentiale auf beiden Seiten in gleichem Maße, und, da beiderseits die Kapazität dieselbe war, waren die abgegebenen Elektrizitätsmengen, d. h. die lichtelektrischen Ströme, gleich. Die Empfindlichkeiten aber verhielten sich umgekehrt wie die Quadrate der Abstände der zugehörigen Platten von der Lichtquelle. Gerechnet wurden die Abstände vom Mittelpunkt des positiven Kraters aus, der sich mit den Mittelpunkten der Platten in derselben horizontalen Ebene befand. Die Einstellung ging ziemlich schnell und war meist schon bei der dritten Beobachtung erzielt. Ein völliger Stillstand der Nadel wurde aber selten erreicht. Dies lag an der Veränderung der Empfindlichkeit der Platte während der Beobachtung.

Bei nichtermüdenden Platten gelang es, einen absoluten Stillstand der Nadel zu erzielen. Durch Kommutieren der Kondensatoren konnte ich mich nach erfolgter Abgleichung von der Gleichheit der Kapazitäten überzeugen. — Bemerkt sei noch, daß die Normalzelle nach Möglichkeit an derselben Stelle gelassen wurde, schon weil dadurch die Rechnung sich einfacher gestaltete.

§ 7. Zur Prüfung der Brauchbarkeit der Anordnung sind folgende Versuche unternommen worden. Zunächst wurde erprobt, ob das Verhältnis der Empfindlichkeit zweier Metallplatten in verschiedenen Entfernungen dasselbe blieb. Zu diesem Zweck wurde der Abstand einer der beiden Zellen — der Platinzelle, die als Normale diente — von 10 zu 10 cm variiert und mit der anderen Zelle die Ströme abgeglichen. Mitgeteilt seien drei Reihen, bei denen zwei gealterte Zinn- und eine gleichfalls gealterte Wismutplatte benutzt wurde.

Tabelle I.

| Platin |                   | Wismut |                   | Verhältnis    |
|--------|-------------------|--------|-------------------|---------------|
| Skala  | Wirkl.<br>Abstand | Skala  | Wirkl.<br>Abstand | Pt : Bi.      |
| 0      | 38,3              | 1,8    | 37,9              | 1,023         |
| 10     | 48,3              | 11,3   | 47,4              | 1,038         |
| 20     | 58,3              | 21,8   | 57,9              | 1,014         |
| 30     | 68,3              | 31,8   | 67,9              | 1,013         |
| 40     | 78,3              | 41,4   | 77,5              | 1,020         |
| 50     | 88,3              | 51,5   | 87,6              | 1,016         |
| 0      | 38,3              | 2,0    | 38,1              | 1,010         |
|        |                   |        |                   | Mittel: 1,019 |

Tabelle II.

| Platin        |                   | Zinn I |                   | Verhältnis |
|---------------|-------------------|--------|-------------------|------------|
| Skala         | Wirkl.<br>Abstand | Skala  | Wirkl.<br>Abstand | Sn:Pt.     |
| 0             | 38,3              | 10,2   | 46,3              | 1,461      |
| 10            | 48,3              | 22,4   | 58,5              | 1,467      |
| 20            | 58,3              | 34,2   | 70,3              | 1,454      |
| 30            | 68,3              | 47,1   | 83,2              | 1,484      |
| 40            | 78,3              | 59,7   | 95,8              | 1,497      |
| 0             | 38,3              | 10,7   | 46,8              | 1,493      |
| Mittel: 1,476 |                   |        |                   |            |

Tabelle III.

| Platin        |                   | Zinn II |                   | Verhältnis |
|---------------|-------------------|---------|-------------------|------------|
| Skala         | Wirkl.<br>Abstand | Skala   | Wirkl.<br>Abstand | Sn:Pt.     |
| 0             | 38,3              | 6,0     | 42,1              | 1,208      |
| 10            | 48,3              | 17,5    | 53,6              | 1,232      |
| 0             | 38,3              | 7,0     | 43,1              | 1,267      |
| 20            | 58,3              | 28,7    | 64,8              | 1,235      |
| 30            | 68,3              | 39,0    | 75,1              | 1,209      |
| 40            | 78,3              | 50,9    | 87,0              | 1,235      |
| 0             | 38,8              | 6,6     | 42,7              | 1,243      |
| 50            | 88,3              | 60,5    | 96,6              | 1,197      |
| 20            | 58,3              | 28,3    | 64,4              | 1,220      |
| 0             | 38,3              | 6,6     | 42,7              | 1,243      |
| Mittel: 1,229 |                   |         |                   |            |

Es scheint nach diesen Messungen erlaubt, das photometrische Grundgesetz anzuwenden.

§ 8. Um den Meßbereich der Anordnung, dem durch die Länge des Schlittens eine Grenze gesetzt war, zu er-

höhen, benutzte ich zur Schwächung des Lichtes vorgeschaltete Drahtnetze. Die Platten, die mit der Normale verglichen werden sollten, besitzen meist eine recht beträchtlich höhere Empfindlichkeit als diese. Es war also notwendig, den Meßbereich auszudehnen. Der Faktor, um welchen ein Drahtnetz die Wirkung schwächt, wurde durch Messungen bestimmt. Es wurden dazu meist gealterte Platten verwendet und die Wirkung ohne und mit vorgeschaltetem Drahtnetz gemessen. Das Verhältniß beider ergibt den gesuchten Faktor. Nachstehende Tabelle IV gibt die Resultate, die an verschiedenen Tagen mit gerade dafür brauchbaren Platten gewonnen wurden.

Tabelle IV.

| Platten-<br>material | Abstand<br>ohne Netz | Abstand<br>mit Netz | Verhältniß<br>der Quadrate |
|----------------------|----------------------|---------------------|----------------------------|
| Kupfer . . .         | 82,6                 | 49,1                | 2,843                      |
| Kupfer . . .         | 66,1                 | 39,2                | 2,830                      |
| Kupfer . . .         | 73,6                 | 43,4                | 2,876                      |
| Blei . . . . .       | 56,3                 | 33,7                | 2,791                      |
| Zinn . . . . .       | 61,7                 | 36,7                | 2,826                      |
| Kupfersulfid         | 100,3                | 59,4                | 2,851                      |
| Aluminium .          | 62,4                 | 37,0                | 2,844                      |
| Zinn . . . . .       | 72,8                 | 43,1                | 2,853                      |
| Kupfer . . .         | 67,1                 | 40,3                | 2,772                      |
| Wismut . . .         | 57,9                 | 34,6                | 2,800                      |

Mittel: 2,829

Reichte diese Verkleinerung nicht aus, so wurde von einer noch stärkeren Blende Gebrauch gemacht, deren Faktor sich zu 7,5 ergeben hatte.

Diese Messungen bilden gleichfalls einen Beleg für die Anwendbarkeit des photometrischen Prinzips. Der Faktor hätte nämlich größer ausfallen müssen, wenn die Zelle, wie

im Fall des Kupfersulfids von der Entfernung 100 bis zu der entsprechenden mit Drahtnetz, als wenn sie wie bei Zink von 62 cm auf die dazu gehörige Entfernung mit Drahtnetz bewegt wurde, falls die Absorption der ultravioletten Strahlen in Luft beträchtlich war. Der Unterschied, der bei beiden Messungen gefunden wird, ist aber nicht bedeutend.

### Normalzelle.

§ 9. Eine große Schwierigkeit bildete die Herstellung einer zuverlässigen Normalen. Hallwachs<sup>1)</sup> gibt CuO, im elektrischen Ofen geglüht, sowie Platin als Substanzen von verhältnismäßig konstanter Empfindlichkeit an. Mit mehreren CuO-Zellen konnte ich aber keine brauchbaren Resultate erzielen, da ich aus der bei wiederholten Messungen gefundenen Zunahme der Empfindlichkeit der reinen Metalle auf eine starke Abnahme der CuO-Platte schließen mußte. Auf meine Anfrage teilte mir Herr Prof. Hallwachs mit, daß CuO-Platten erst nach monatelanger Frist eine für vorliegende Zwecke hinreichende Konstanz erhalten, daß dagegen Platinzellen sich einer brauchbaren Konstanz bedeutend schneller nähern. Ich benutzte daher schließlich zu meinen Versuchen eine Platinnormale, die auf Vorschlag von Herrn Prof. Hallwachs folgendermaßen hergestellt worden war. An der kreisrunden Platinplatte von 0.01 mm Dicke war in der Mitte ein Stückchen Platindraht angeschweißt, zum Befestigen an dem Metallstift der Zelle. Der Durchmesser war, wie bei den anderen Platten, 29 mm. Die Platte wurde im Bunsenbrenner aus-

---

<sup>1)</sup> Hallwachs, Phys. Zs. 5.

geglüht, am Stift der Zelle befestigt und dann 16 Tage im Zimmer unbenutzt liegen gelassen. Dann wurde die Zelle zusammengesetzt und der Schliff außen mit Wachs-Kolophonium-Asphalt-Kitt gedichtet. Mit demselben Kitt war vorn eine 1,4 mm dicke Quarzplatte aufgekittet. Mit dieser Zelle wurden nun die Messungen angestellt. Da ich eine 4 Monate ältere CuO-Zelle im Besitz hatte, so hielt ich es für geraten, den möglichen Einfluß der Bestrahlung auf die Platinzelle dadurch zu prüfen, daß ich die Zellen täglich morgens und abends miteinander verglich. Die nachstehende Tabelle V gibt die Resultate an. In der letzten Rubrik ist bemerkt, wann die Zelle zu Messungen verwendet worden war. Die Tage sind vom ersten Tage der Benutzung an gerechnet.

Die Zahlen der Tabelle drücken also die Werte der Platinzelle in Einheiten der Kupferoxydzelle aus. Die Kupferoxydzelle wurde bei diesen Versuchen so wenig wie möglich belichtet, und es ist wohl anzunehmen, daß diese Zelle während der ersten 14 Tage dieser Beobachtung in ihrer Empfindlichkeit sich nicht erheblich veränderte. Es zeigt sich, daß die Platinplatte anfangs stark an Empfindlichkeit abnimmt und zwar gerade durch die Bestrahlung. Ich glaube, daß man dies als eine Bestätigung der Resultate von Hallwachs ansehen kann, wonach Ozon die hauptsächlichste Ursache der lichtelektrischen Ermüdung ist.<sup>1)</sup> Nach den Ergebnissen von Lenard und Regener<sup>2)</sup> bilden die Lichtstrahlen von Wellenlängen unter 200  $\mu\mu$  Ozon, und es genügen schon minimale Mengen des Körpers, um die Ermüdung herbeizuführen, so daß nur ein geringer Teil dieser Wellen in die Zelle einzudringen braucht. Schließlich aber

---

<sup>1)</sup> Hallwachs, Sächs. Ber. Leipzig, Okt. 1906.

<sup>2)</sup> Lenard, Ann. 1, p. 486, 1900.

Regener, Dissert. Berlin 1905.

Tabelle V.

| Tage | Zeit              | Verhältnis Pt: CuO | Benutzung               |
|------|-------------------|--------------------|-------------------------|
| 0    | 11a <sup>00</sup> | 3,44               | 16 Tage nicht bestrahlt |
| 1    | 11a <sup>30</sup> | 3,46               | nicht bestrahlt         |
| 1    | 5p <sup>30</sup>  | 2,73               | stark bestrahlt         |
| 2    | 9a <sup>30</sup>  | 2,62               | —                       |
| 2    | 6p <sup>30</sup>  | 2,33               | stark bestrahlt         |
| 3    | 9a <sup>25</sup>  | 2,35               | —                       |
| 3    | 6p <sup>00</sup>  | 2,03               | stark bestrahlt         |
| 4    | 9a <sup>40</sup>  | 2,11               | —                       |
| 4    | 12p <sup>40</sup> | 2,04               | bestrahlt               |
| 6    | 9a <sup>25</sup>  | 2,01               | —                       |
| 6    | 6p <sup>45</sup>  | 2,06               | bestrahlt               |
| 7    | 9a <sup>52</sup>  | 1,95               | —                       |
| 7    | 5p <sup>30</sup>  | 1,87               | bestrahlt               |
| 8    | 9a <sup>21</sup>  | 1,83               | —                       |
| 8    | 6p <sup>40</sup>  | 1,78               | bestrahlt               |
| 9    | 9a <sup>23</sup>  | 1,78               | —                       |
| 9    | 7p <sup>10</sup>  | 1,77               | bestrahlt               |
| 10   | 9a <sup>00</sup>  | 1,77               | —                       |
| 10   | 6p <sup>30</sup>  | 1,74               | bestrahlt               |
| 11   | 9a <sup>20</sup>  | 1,76               | —                       |
| 11   | 12p <sup>53</sup> | 1,74               | bestrahlt               |
| 13   | 9a <sup>15</sup>  | 1,79               | —                       |

näherte sich die Zelle einem Grenzwert, der sie für die weiter beschriebenen kurzfristigen Versuche brauchbar macht. Die Beobachtungen am Morgen wurden unmittelbar nach dem Beginn der Bestrahlung angestellt (vgl. Fig. 4).

§ 10. Indessen ist eine Vorsicht bei der Benutzung einer solchen Zelle geboten. Eine andere Wirkung der Bestrahlung mit der Bogenlampe, als die im Vorstehenden be-

schriebene, ist nämlich die durch die Wärmestrahlen verursachte Erwärmung, mit welcher die Empfindlichkeit zunimmt. Dies ist bereits von Hallwachs <sup>1)</sup> konstatiert, und für eine evakuierte Zelle von Elster und Geitel <sup>2)</sup> ebenfalls festgestellt worden. Daß sich aber die Empfindlichkeit bald einem konstanten Werte nähert, habe ich bei mehreren Versuchen gefunden. Die Platinzelle wurde wieder mit der CuO-Zelle verglichen: erstere wurde dauernd bestrahlt, die letztere durch einen Blechschirm von der Wärmebestrahlung geschützt. In Tabelle VI sei eine Beobachtung mitgeteilt. Der erste Wert ist der unmittelbar nach dem Anbrennen der Lampe gefundene: die Zeiten sind von da an gerechnet.

Tabelle VI.

| Zeit                     | Wert |
|--------------------------|------|
| 0                        | 1,76 |
| 10 min. belichtet        | 2,03 |
| 25       "       "       | 2,04 |
| 32       "       "       | 2,04 |
| 49       "       "       | 2,03 |
| 60       "   unbelichtet | 1,90 |

Man sieht, daß die Empfindlichkeit nach 15 Minuten Bestrahlung ihren Maximalwert erreicht hat.

Es wurde daher immer die Vorsicht angewandt, daß die Zelle erst 15 Minuten nach dem Anbrennen der Lampe zu Messungen benutzt wurde. Dadurch schien die Garantie gegeben, stets dieselbe Empfindlichkeit zu erhalten.

§ 11. In der Folgezeit sind die Vergleiche mit der CuO-Zelle fortgesetzt, und zwar in der Weise, daß nicht,

<sup>1)</sup> Hallwachs, l. c. p. 377.

<sup>2)</sup> Elster und Geitel, Ann. 48, p. 625, 1893.

wie in § 9 der Vergleich vor und nach der Bestrahlung an-  
gestellt wurde, sondern nur einmal täglich, nämlich morgens,  
nachdem die Platinzelle schon  $\frac{1}{4}$  Stunde bestrahlt war, wozu  
die Ergebnisse des vorigen § 10 Veranlassung gaben. Die  
gefundenen Zahlen ergibt Tabelle VII, in welcher die Tage  
weiter vom ersten an wie in Tabelle V gezählt sind.

Tabelle VII.

| Tage | Wert | Tage | Wert |
|------|------|------|------|
| 24   | 1,87 | 43   | 1,96 |
| 34   | 1,92 | 44   | 2,01 |
| 35   | 1,91 | 45   | 1,96 |
| 36   | 1,86 | 49   | 2,05 |
| 37   | 1,94 | 51   | 2,10 |
| 42   | 1,90 | 53   | 2,13 |

Es zeigt sich hier, daß der Wert des Verhältnisses lang-  
sam steigt. Ich vermutete anfangs eine Abnahme der Emp-  
findlichkeit der CuO-Zelle, jedoch zeigte sich bei der im § 19  
mitgeteilten Messung von frisch geschmirgelten Metallplatten,  
daß deren Wert etwas kleiner ausfiel, als bei der früheren  
Messung im § 13, so daß man diese Steigerung der Empfind-  
lichkeit für reell ansehen muß. Auch Kreusler <sup>1)</sup> gibt an,  
daß die Empfindlichkeit einer ermüdeten Kathode nach einiger  
Zeit wieder zuzunehmen schien und Hallwachs <sup>2)</sup> bemerkt,  
daß Ozon nur vorübergehend auf CuO und Pt wirkt. Bei  
kurzfristigen Versuchen, wie den meinen, die den Zeitraum  
von 24 Stunden nur einmal — bei der Untersuchung von  
Bleisulfid — überschritten haben, tut dies Verhalten der Zelle  
ihrer Verwendung als Normale wohl keinen Abbruch.

<sup>1)</sup> Kreusler, Dissert. Berlin 1901.

<sup>2)</sup> Hallwachs, Phys. Zs. 5.

Ich möchte überhaupt die Vermutung aussprechen, daß die Empfindlichkeit solcher Zellen nicht ganz unabhängig von ihrer Bestrahlung sein kann. Die Vorzüge von Platin und Kupferoxyd bestehen nach Hallwachs ja gerade darin, daß sie Desozonisatoren sind.<sup>1)</sup> Nun wird durch das eindringende ultraviolette Licht bei Gegenwart von Sauerstoff Ozon gebildet. Das Gleichgewicht beider Prozesse, Ozonbildung und Ozonzerstörung, wird gestört, wenn die Ursache des einen, die Bestrahlung aufhört. So erklärt sich wohl die „Erholung“ der Zellen, die ich an meiner Zelle in besonderem Maße nach einem Zeitraum von acht Tagen, in welchem sie nicht benutzt worden war, bemerkte. Nach längerer Bestrahlung paßte sich dann aber der Wert gut dem Gang der Zahlen an. Auch die letzten stärkeren Werte der Normalen in Tabelle VII sind wohl darauf zurückzuführen, daß in diesen Tagen die Zelle weniger benutzt wurde. Über feinere Hilfsmittel zur Prüfung der Konstanz der Zellen verfügte ich nicht, insbesondere konnte ich das Verhalten der CuO-Zelle, die vielleicht noch nicht genügend gealtert war, nicht prüfen.

Ich bemerke hier, daß sämtliche später mitgeteilten Werte, mit Ausnahme der in Tabelle VIII, Kolumne 2 für die Vorversuche gefundenen, in der Zeit vom 19. bis zum 53. Tage gewonnen sind.

---

### Reihe der Metalle.

§ 12. Die Reihe, in welche sich die festen Metalle hinsichtlich ihrer lichtelektrischen Empfindlichkeit ordnen, ist zwar vielfach untersucht, indessen konnte ich in der Literatur

---

<sup>1)</sup> Hallwachs, Sächs. Berl. 1. c.

nur zwei Arbeiten finden, die quantitative Angaben enthalten. Die Reihe, die von Ladenburg<sup>1)</sup> in seiner Dissertation angegeben wird, ist im Vakuum bei Bestrahlung mit dem Aluminiumfunken gewonnen. Die Metalle sind dabei auf Hochglanz poliert, die Werte auf eine gealterte Altplatte bezogen. Die Reihe von Ramsey und Spencer<sup>2)</sup> ergab sich bei Untersuchung in Luft von Atmosphärendruck, unter Beziehung auf eine stets frisch amalgamierte Kupferplatte als Normale. Benutzt ist die Uviolglaslampe von Schott. Auch diese Forscher schmirgeln die Platten mit immer feinerem Papier bis zu einem höchst erzielbaren Glanz.

Bei Voruntersuchungen, die ich anstellte, fand ich bald, daß Hochglanzpolitur zur Erzielung maximaler Empfindlichkeit keineswegs nötig ist, sondern daß es dabei lediglich auf eine ganz reine Oberfläche ankommt. Indessen variieren selbst dann die Werte erheblich.<sup>3)</sup> Die Überlegung, mit Hilfe deren die hier mitgeteilte Reihenfolge erhalten wurde, ist die folgende. Da der Wert der Empfindlichkeit infolge der Ermüdung für alle Metalle mit der Zeit abnimmt, ergibt sich die Notwendigkeit, die Metalle möglichst unmittelbar nach Herstellung ihrer reinen Oberfläche zu untersuchen. In eingehenden Vorversuchen wurde nun mit Schmirgelpapier verschiedener Härte erprobt, welcher Maximalwert und mit welchem Papier dieser zu erreichen war. Den höchsten Werten wurde die größte Wahrscheinlichkeit beigemessen. Nachdem dies für alle Metalle einzeln untersucht war, wurden sämtliche Platten hintereinander geschmirgelt und gemessen. Die Platten wurden auf einem Elektromotor geschmirgelt, auf dessen Achse sie aufzuschrauben waren. Vom Schmirgeln

<sup>1)</sup> Ladenburg, l. c.

<sup>2)</sup> Ramsey und Spencer, l. c.

<sup>3)</sup> Hallwachs, Sächs. Ber. findet bei einer Kupferplatte trotz Schmirgelns mit demselben Papier Abweichungen von 20 bis 24 %.

bis zum Beginn der Beobachtung vergingen im Maximum 20 Sekunden. Es sei noch bemerkt, daß bei diesen Versuchen eine Quarzplatte nur vor der Normalzelle angebracht war, wie in § 9 beschrieben, dagegen vor der Versuchszelle nicht, so daß die untersuchten Platten von der Bogenlampe frei bestrahlt wurden. Dies möchte in Anbetracht der angewandten Methode bedenklich erscheinen, da vielleicht die vorausgesetzte Proportionalität der beiden lichtelektrischen Ströme mit den Schwankungen der Lichtquelle gestört werden konnte. Indessen zeigten Versuche, bei welchen die Länge des Bogens über die an der Wand markierten Grenzen hinaus variiert wurde, daß hierdurch kein Fehler bedingt wurde. Erst bei Platten, welche wesentlich stärker absorbierten, als die dünne Quarzplatte vor der Normalzelle, zeigte sich, wie in § 18 erwähnt ist, ein Einfluß der Intensitätsschwankung.

Die Reihe, welche so für die Metalle gefunden wurde, ergibt die Tabelle VIII.

Die zweite Kolumne der Tabelle gibt die Resultate der Voruntersuchungen, die dritte und vierte je eine Reihe von hintereinander gefundenen Werten, und zwar die dritte bei näherem, die vierte bei weiterem Abstand der Normalzelle von der Lampe. Zugelassen wurden für diese Reihen nur Werte, die entweder nur unwesentlich unter den in den Vorversuchen gefundenen, oder aber darüber lagen. Die fünfte Kolumne zeigt die Nummer des Schmirgelpapiers — Hubert. qual. sup. —, mit der in den Vorversuchen der höchste Wert erzielt worden war. Dasselbe Papier wurde dann für das betreffende Metall bei den endgültigen Messungen sowie bei den späteren Messungen über die Empfindlichkeit der Sulfide etc. verwendet. Die sechste Kolumne gibt die Herkunft der Metalle an. Die weichen Metalle Blei, Wismut und Zinn waren auf Messingplatten aufgeschmolzen und wurden nachher auf der Drehbank bis zum Durchmesser 29 mm abgedreht.

Tabelle VIII.

| I.     | II.   | III. | IV.   | V       | VI          | VII   |
|--------|-------|------|-------|---------|-------------|-------|
| Al II  | 29,7  | 27,4 | —     | 4 od. 3 | Kahlbaum    | 83,3  |
| Al I   | 27,7  | 26,9 | —     | "       | "           |       |
| Zn II  | 10,80 | 13,5 | 14,10 | 0       | käuflich    | 41,7  |
| Zn III | 10,45 | 12,8 | 13,80 | "       | "           |       |
| Mg II  | 13,0  | 12,8 | 13,15 | 1f      | Kahlbaum    | 66,7  |
| Mg I   | —     | 12,6 | 13,4  | "       | "           |       |
| Sn I   | 10,38 | 11,2 | 11,0  | 1g      | "           | 7,81  |
| Sn II  | 10,30 | 10,7 | 10,4  | "       | "           |       |
| Bi     | 7,25  | 9,05 | 9,45  | 1g      | "           | 3,20  |
| Cd I   | 7,76  | 7,59 | 8,16  | 4 od. 3 | "           | 7,52  |
| Cd II  | 7,50  | 7,41 | 7,83  | "       | "           |       |
| Pb     | 6,87  | 6,82 | 5,98  | "       | "           | 6,85  |
|        |       |      |       |         |             | 5,92  |
| Cu III | 6,48  | 6,57 | 6,45  | 1g      | "           | 1,30  |
| Cu II  | 6,54  | 6,50 | 6,09  | "       | "           |       |
| Cu I   | 6,82  | 6,41 | 6,32  | "       | "           | 0,99  |
| Ni II  | 5,31  | 5,13 | 5,14  | "       | "           | 1,56  |
| Ag II  | 2,85  | 3,09 | 3,07  | 0000    | Sy & Wagner | 0,92  |
| Co II  | 2,87  | 3,04 | 3,15  | 1g      | Kahlbaum    | 1,23  |
| Co I   | 2,87  | 2,98 | 3,03  | "       | "           |       |
| Ag III | 2,89  | 2,87 | 2,92  | 0000    | Sy & Wagner | 0,92  |
| Au     | 2,67  | 2,59 | 3,20  | 0000    | "           | 2,19  |
|        |       |      |       |         |             | 0,24  |
| Fe II  | 1,49  | 1,78 | 1,57  | 1g      | Kahlbaum    | 0,28  |
| Fe I   | 1,61  | 1,53 | 1,43  | "       | "           | 0,31  |
|        |       |      |       |         |             | 0,098 |

— Die letzte Kolumne endlich gibt die von Ramsey und Spencer gefundenen Werte für die hier untersuchten Metalle an, wobei von den beiden dort mitgeteilten Reihen diejenige

zum Vergleich herangezogen ist, die auf die meiner Versuchsanordnung mehr entsprechende Weise gewonnen ist. Bei derselben waren die Platte und das Elektroskop miteinander verbunden, wurden negativ aufgeladen und durch das Licht entladen. Von den dortigen Werten ist hier der reziproke Wert genommen und mit 100 multipliziert, was den Vergleich erleichtert.

§ 14. Man sieht, daß die beiden Reihen im allgemeinen nicht unähnlich sind, es muß aber darauf aufmerksam gemacht werden, daß das Verhältnis des größten zum kleinsten Werte in ihrer Reihe etwa 100 mal so groß ist als in der meinigen. Diese Unterschiede finden ihre Begründung in der Natur der Lichtquelle. Die Uviolglaslampe gibt nämlich die überwiegende Menge derjenigen Strahlen, die gerade am wirksamsten sind, nicht aus. Aus den weiter unten mitgeteilten Absorptionsmessungen wird sich diese Vermutung als berechtigt erweisen. — Die Ladenburgsche Reihe ist aus dem Grunde mit der vorliegenden nicht vergleichbar, weil sie im Vakuum gewonnen ist, während hier in Luft bei gewöhnlichem Druck gemessen wurde. Denn einmal ist im Vakuum der Mechanismus des Effektes ein anderer als in der Luft; ferner muß bei der Messung im Vakuum, bis zum Beginn derselben doch mindestens die Zeit bis zur Herstellung des Vakuums verstreichen, während welcher doch bereits eine erhebliche Ermüdung eingetreten ist.<sup>1)</sup>

Die übrigen, nur qualitativen Reihen sind in der Anmerkung mitgeteilt. Bei der Fülle der lichtelektrischen Lite-

<sup>1)</sup> Derselbe Einwand ist gegen eine nach Abschluss dieser Arbeit erschienene Untersuchung von Millikan und Winchester (*Phil. Mag.* 14, p. 188, 1907) zu erheben, die gleichfalls die Reihe der Metalle im hohen Vakuum untersuchen. Die Autoren geben auch die Möglichkeit einer Veränderung des Effekts bis zur Messung zu. die nach ihrer Ansicht

ratur kann dies Verzeichnis aber nicht unbedingte Vollständigkeit beanspruchen.<sup>1)</sup>

Zum Schluß möchte ich noch eine Betrachtung anfügen. Wenn der lichtelektrische Effekt ohne Einschränkung der Oberfläche und der auffallenden Lichtintensität proportional ist, so kann die Rauheit der Oberfläche keinen Fehler be-

*der Oxydation zuzuschreiben wäre. Eine Übereinstimmung mit der Ladenburgschen Reihe ist nicht vorhanden, und wird von den Versachern auf die Verschiedenheit der Lichtquelle, sowie auf die Benutzung von Polituren durch Ladenburg zurückgeführt.*

*Noch in anderer Beziehung haben die genannten Autoren die Metalle hinsichtlich ihres lichtelektrischen Verhaltens geordnet, indem sie nämlich untersuchten, bis zu welchem positiven Potential jedes Metall sich aufzuladen vermag. Die Anfangsgeschwindigkeit der ausgelösten Kathodenstrahlen ist nach Lenard der Quadratwurzel aus diesem Potential proportional. Eine Übereinstimmung mit der Spannungsreihe ist aber auch hier nicht zu ersehen. — Dagegen spricht Ladenburg (Ber. d. phys. Ges. 5, p. 504, 1907), der Zink, Platin und Kupfer in derselben Beziehung untersuchte, die Vermutung aus, dass dem elektro-negativen Metalle eine grössere Anfangsgeschwindigkeit entspricht.*

<sup>1)</sup> 1. Wiedemann und Ebert, Ann. 35, 209, 1888.

Pt—Zn—Cu—Fe—Al—Pd—Ag (Bogenlampe Schuckert)

2. Zendig, Dissert. Erlangen 1898.

Pt—Zn—Hg—Messing—Cu—Fe.

3. Hallwachs, Ann. 33, p. 301, 1888.

Au—Zn—Fe (Siemens-Bogenlampe).

4. Elster und Geitel, Ann. 38, p. 40, 1889.

Mg—Al—Zn (Tageslicht).

5. Dieselben, Ann. 38, p. 497, 1889.

Hg—Hg+Zn—Hg+Na—Hg+K—K—Na—(Mg—Al)—Zn  
(Sonnenlicht).

Cd—Pb, Cu, Fe, Hg, Pt, Gaskohle entladen sich im  
Sonnenlicht nicht.

6. Elster und Geitel, Ann. 43, p. 225, 1891.

Reines K—K+Na—reines Na—ferner Amalgame von Rb  
K, Na, Li, Mg, Tl, Zn (Petroleumlicht).

7. Righi, Atti del R. Ist. Veneto (6) 7, 1889 (Beibl. 13, p. 576).

Messing—Neusilber—Al—Zn—Sn—Cu—Bi—Pb—Ni—  
Pt—Fe—Gaskohle (Zink—Kohlebogen).

wirken, da die Lichtmenge pro Flächeneinheit in dem Maße abnimmt, wie die Oberfläche zunimmt. Es muß dahingestellt bleiben, ob diese Voraussetzung gilt. Vielleicht könnte der Einfallswinkel, der bei einer zerkratzten Oberfläche von 0 abweicht, die Größe des Effekts verändern. Diese Frage ist von Elster und Geitel<sup>1)</sup> an flüssigen Elektroden und bei sichtbarem Licht mit positiven, von Lenard<sup>2)</sup> und Ladenburg<sup>3)</sup> an festen Metallen mit kurzwelligen Strahlen mit negativem Ergebnis untersucht worden. Dieser Widerspruch wurde von Ladenburg mit der größeren Eindringungstiefe des kurzwelligeren Lichtes erklärt. — Auch noch in anderem Sinne kann die Rauheit der Oberfläche eine Veränderung, und zwar eine Vergrößerung des Effektes bewirken. Wenn ein Lichtstrahl an einem schiefstehenden Flächenelement so reflektiert wird, daß er ein anderes Flächenelement derselben Platte noch einmal trifft, so wird seine Energie zur Auslösung von Elektronen offenbar in vermehrtem Maße benutzt.

## Metallverbindungen mit Schwefel, Selen und Tellur.

§ 15. Der Hallwachs-Effekt tritt vorzugsweise an Körpern auf, die ein gutes elektrisches Leitvermögen besitzen. In weit schwächerem Maße ist er auch bei Isolatoren von Reiger<sup>4)</sup> konstatiert worden. Es gibt aber auch Verbindungen

<sup>1)</sup> Elster und Geitel, *Ann.* 61, p. 445, 1897.

<sup>2)</sup> Lenard, *Ann.* 8, p. 149, 1902.

<sup>3)</sup> Ladenburg, *l. c.*

<sup>4)</sup> Reiger, *Ann.* 17, p. 935, 1906.

der Metalle, welche die gleiche, zum Teil sogar größere Empfindlichkeit haben. Bekannt ist dies z. B. von Jodsilber.<sup>1)</sup> Daß die Metallsulfide z. T. eine hohe Empfindlichkeit besitzen, ist von Knoblauch, G. C. Schmidt<sup>2)</sup> und Rohde<sup>3)</sup> erwiesen worden, das Gegenteil wurde von Ramsey und Spencer gefunden. Indessen stimmen auch G. C. Schmidt und Rohde, wie letzterer in einer Schlußanmerkung sagt, nicht in allen Punkten überein. Es schien nicht wertlos, diese Messungen zu wiederholen und vielleicht eine Aufklärung über die Verschiedenheiten zu finden.

Die Herstellung der Sulfide wurde durch Eintauchen der Metallplatten in Schwefelammonium bewirkt. Die Messungen wurden so ausgeführt, daß die Metallplatten geschmirgelt, ihr Effekt gemessen, und sie dann meist 24 Stunden in Schwefelammonium eingetaucht wurden. Dann wurden sie herausgenommen, in destilliertem Wasser abgespült, durch Rotation auf dem Motor in kurzer Zeit getrocknet und der Effekt bestimmt. Dann wurde probiert, ob durch ganz leichtes Schmirgeln mit feinstem Papier — um die Sulfidschicht nicht zu zerstören — der Effekt noch heraufgesetzt werden konnte. Es oxydieren nämlich die Sulfide an der Luft und durch Feuchtigkeit leicht zu Sulfaten, die wesentlich unempfindlicher sind,<sup>4)</sup> und es konnte möglicherweise schon gebildetes Sulfat durch leichtes Schmirgeln entfernt werden. Es hat sich dies in der Tat stellenweise bestätigt. — Zum Schluß ergab sich nach starkem Schmirgeln, d. h. Entfernung der Sulfidschicht, der ursprüngliche Wert des reinen Metalls wieder.

<sup>1)</sup> Knoblauch, Zs. f. phys. Chemie, 29, p. 527, 1899.

Wilson, Ann. 23, p. 107, 1907.

<sup>2)</sup> G. C. Schmidt, Ann. 64, p. 708, 1898.

<sup>3)</sup> Rohde, Ann. 19, 1906, p. 935.

<sup>4)</sup> G. C. Schmidt, l. c.

1. Kupfer.

|                            |      |                                       |
|----------------------------|------|---------------------------------------|
| Anfangswert . . . . .      | 6.46 |                                       |
| Nach Eintauchen 24 St. .   | 21.3 | Sulfidschicht, grau<br>kristallinisch |
| Nach leichtem Schmirgeln . | 33.4 | Blank, blaugrau<br>glänzend           |
| „ „ „ .                    | 28.5 |                                       |
| Nach starkem Schmirgeln .  | 6.40 |                                       |

2. Kupfer.

|                            |      |                                       |
|----------------------------|------|---------------------------------------|
| Anfangswert . . . . .      | 6.37 |                                       |
| Nach Eintauchen 3½ St. .   | 20.3 | Sulfidschicht, grau<br>kristallinisch |
| Nach leichtem Schmirgeln . | 24.4 | Blank, blaugrau<br>glänzend           |
| Nach stärkerem Schmirgeln  | 23.4 |                                       |
| Nach starkem Schmirgeln .  | 7.04 |                                       |

3. Silber.

|                            |      |                                               |
|----------------------------|------|-----------------------------------------------|
| Anfangswert . . . . .      | 3.24 |                                               |
| Nach Eintauchen 2 St. . .  | 13.3 | Sulfidschicht, weiß-<br>lichgrau, kristallin. |
| Nach leichtem Schmirgeln . | 12.5 | Blau, glänzend                                |
| Nach starkem Schmirgeln .  | 3.41 |                                               |

4. Eisen.

|                            |      |                           |
|----------------------------|------|---------------------------|
| Anfangswert . . . . .      | 1.65 |                           |
| Nach Eintauchen 24 St. .   | 9.95 | Dunkle Sulfid-<br>schicht |
| Nach leichtem Schmirgeln . | 6.26 |                           |
| Nach starkem Schmirgeln .  | 1.66 |                           |

5. Eisen.

|                           |      |                           |
|---------------------------|------|---------------------------|
| Anfangswert . . . . .     | 1.66 |                           |
| Nach Eintauchen 24 St. .  | 8.90 | Dunkle Sulfid-<br>schicht |
| Nach starkem Schmirgeln . | 1.73 |                           |

6. Kobalt.

|                            |      |
|----------------------------|------|
| Anfangswert . . . . .      | 3,86 |
| Nach Eintauchen 24 St. . . | 5,42 |
| Nach starkem Schmirgeln .  | 3,64 |

7. Kobalt.

|                            |                                |
|----------------------------|--------------------------------|
| Anfangswert . . . . .      | 3,64                           |
| Nach Eintauchen 24 St. . . | 4,84 Dunkle Sulfid-<br>schicht |
| Nach starkem Schmirgeln .  | 3,26                           |

8. Blei.

|                            |                                             |
|----------------------------|---------------------------------------------|
| Anfangswert . . . . .      | 5,53                                        |
| Nach Eintauchen 72 St. . . | 8,35 Leicht schwärzlich<br>(Sulfatschicht?) |
| Nach Schmirgeln . . . . .  | 26,6 Metallisch, wie Blei                   |
| Nach starkem Schmirgeln .  | 5,38                                        |

Bei Kupfer und Blei stieg also die Empfindlichkeit nach dem Schmirgeln noch an, bei Silber blieb sie angenähert ebenso. Bei Kobalt und Eisen wurde die Schicht durch das Schmirgeln zerstört.

Bei einigen anderen Metallen, bei denen sich auf diese Weise auch das Sulfid bildet, konnte ich aber keine Erhöhung erhalten.

9. Wismut.

|                            |                                |
|----------------------------|--------------------------------|
| Anfangswert . . . . .      | 8,75                           |
| Nach Eintauchen 24 St. . . | 4,61 Dunkle Sulfid-<br>schicht |
| Nach leichtem Schmirgeln . | 6,29                           |
| Nach starkem Schmirgeln .  | 8,61                           |

10. Kadmium.

|                            |                                   |
|----------------------------|-----------------------------------|
| Anfangswert . . . . .      | 7,25                              |
| Nach Eintauchen 24 St. . . | 5,27 Gelbe Sulfidschicht,<br>matt |
| Nach starkem Schmirgeln .  | 8,30                              |

## 11. Nickel.

|                             |      |         |
|-----------------------------|------|---------|
| Anfangswert . . . . .       | 4,62 |         |
| Nach Eintauchen 24 St. . .  | 3,05 | Dunkler |
| Nach starkem Schmirgeln . . | 4,96 |         |

## 12. Zink.

|                             |      |  |
|-----------------------------|------|--|
| Anfangswert . . . . .       | 13,8 |  |
| Nach Eintauchen 24 St. . .  | 6,61 |  |
| „ „ weitere 24 St. . .      | 3,98 |  |
| Nach starkem Schmirgeln . . | 13,4 |  |

Einige Metalle überziehen sich schon bei Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas mit einer Sulfidschicht. Ich habe bei den Metallen, die einen stärkeren Effekt ihres Sulfids aufweisen, auch in der Weise Messungen angestellt, daß die Platten eine gemessene Zeit über eine Schale mit Schwefelammonium gehalten wurden, über dem sich eine Atmosphäre von Schwefelwasserstoff befindet, und dann die Zunahme des Effekts bestimmt. Die Versuche sind in derselben Weise angestellt wie die früheren.

## 1. Kupfer.

|                                           |      |                              |
|-------------------------------------------|------|------------------------------|
| Anfangswert . . . . .                     | 5,79 |                              |
| Überhalten über $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ |      |                              |
| 10 Sek. . . . .                           | 31,9 | Sulfidschicht, blau glänzend |
| Überhalten weitere 10 Sek.                | 32,3 | „                            |
| „ „ 20 „                                  | 33,3 | „                            |
| Nach starkem Schmirgeln .                 | 6,10 |                              |

## 2. Silber.

|                            |      |               |
|----------------------------|------|---------------|
| Anfangswert . . . . .      | 3,41 |               |
| Überhalten 10 Sek. . . . . | 9,87 | Dunkler       |
| „ weitere 10 Sek.          | 12,9 | Sulfidschicht |
| „ „ 20 „                   | 14,1 | „             |
| „ „ 20 „                   | 15,4 | „             |
| „ „ 20 „                   | 16,0 | „             |
| Nach starkem Schmirgeln .  | 3,43 |               |

3. Blei.

|                            |      |             |
|----------------------------|------|-------------|
| Anfangswert . . . . .      | 5,25 |             |
| Überhalten 10 Sek. . . . . | 7,02 |             |
| „ weitere 10 Sek.          | 23,5 | Unverändert |
| „ „ 10 „                   | 22,5 | „           |
| „ „ 20 „                   | 23,0 | „           |
| „ „ 30 „                   | 22,4 | „           |
| Nach starkem Schmirgeln .  | 6,97 |             |
| „ „ „                      | 5,53 |             |

4. Kobalt.

|                            |      |             |
|----------------------------|------|-------------|
| Anfangswert . . . . .      | 3,12 |             |
| Überhalten 10 Sek. . . . . | 8,97 | Unverändert |
| „ weitere 10 Sek.          | 8,71 | „           |
| „ „ 10 „                   | 8,35 | „           |
| „ „ 30 „                   | 7,90 | „           |
| Nach starkem Schmirgeln .  | 3,08 |             |

5. Eisen.

|                            |      |             |
|----------------------------|------|-------------|
| Anfangswert . . . . .      | 1,64 |             |
| Überhalten 15 Sek. . . . . | 2,85 |             |
| „ weitere 15 Sek.          | 3,43 | Unverändert |
| „ „ 15 „                   | 3,73 | „           |
| „ „ 15 „                   | 4,25 | „           |
| „ „ 15 „                   | 4,34 | „           |
| „ „ 30 „                   | 4,42 | „           |
| „ „ 30 „                   | 4,91 | „           |
| „ „ 30 „                   | 4,56 | „           |
| „ „ 30 „                   | 4,71 | „           |
| „ „ 30 „                   | 4,61 | „           |
| Nach starkem Schmirgeln .  | 1,67 |             |

Bei Kupfer, Silber und Kobalt liegen die so gewonnenen Sulfidwerte nicht unerheblich über den durch Eintauchen erhaltenen, bei Blei ist der Unterschied gering, nur bei Eisen

zeigte sich selbst bei längerer Einwirkung keine weitere Erhöhung.

Wie schon erwähnt, gehen die Sulfide leicht in die unempfindlichen Sulfate über. Aus diesem Umstand erklären sich wohl die Abweichungen in der Empfindlichkeit der Sulfide, die von verschiedenen Beobachtern angegeben wird, und die von mir gefundenen Verschiedenheiten bei Überhalten und Eintauchen. Ich glaube auch, daß das Ausfällen der Verbindung aus Lösungen, Waschen, Trocknen und Pressen zur Pastillenform dem Prozeß der Sulfatbildung günstiger ist, als das Eintauchen in Schwefelammonium. Es sind denn auch die von mir gefundenen Werte, soweit die Angaben der früheren Arbeiten eine Reduktion auf die hier gebrauchte Einheit erlauben, höher, mit Ausnahme von Schwefelwismut bei G. C. Schmidt.

§ 16. Die gefundenen hohen Werte für die Schwefelverbindungen einiger Metalle legten es nahe, auch die Verbindungen einiger Metalle mit anderen Elementen der Schwefelgruppe zu untersuchen. Die Selenverbindungen der Metalle Kupfer, Silber und Eisen wurden folgendermaßen hergestellt. Die verwendeten Metallplatten waren kleiner, von nur ca. 21 mm Durchmesser und die Hülse zum Aufstecken mit der Platte aus einem Stück gefertigt. Die Platte wurde in eine Röhre aus Hartglas gebracht, in der sich ein Verbrennungsschiffchen mit einigen Körnchen Selen befand, und dort bis zur Bildung einer Selenidschicht mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Vor der Erhitzung wurde zwei Stunden lang elektrolitisch entwickelter Wasserstoff, der eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung und ein Trockengefäß mit Phosphorpentoxyd passieren mußte, durch die Röhre hindurchgeleitet. Ein Vorversuch mit Kupfer ohne Anwesenheit des Selen, zeigte, daß durch die Bildung eines Oxyds genügend

vermieden war: der lichtelektrische Effekt hatte sich selbst bei 5 Minuten langem Erhitzen kaum geändert. — Ist die Temperatur genügend gestiegen, dann überzieht sich die Metallplatte etwa nach 2 bis 3 Minuten der Erwärmung mit einer andersfarbigen Haut.

Die Versuche sind, abgesehen von mehreren Vorversuchen, zweimal angestellt, ihre Resultate sind in der zweiten resp. dritten Kolumne angegeben.

### 1. Kupfer.

|                                |      |      |                  |
|--------------------------------|------|------|------------------|
| Anfangswert . . . . .          | 3,24 | 3,09 |                  |
| Nach Erhitzen mit Selen 3 Min. | 9,36 | 5,89 | Schwarz,<br>matt |
| Nach leichtem Schmirgeln . .   | 9,43 | 7,51 | glänzend         |
| Nach starkem Schmirgeln . .    | 3,12 | 3,12 |                  |

### 2. Silber.

|                                |      |      |                |
|--------------------------------|------|------|----------------|
| Anfangswert . . . . .          | 2,09 | 2,01 |                |
| Nach Erhitzen mit Selen 3 Min. | 9,58 | 7,17 | Blau,<br>rußig |
| Nach leichtem Schmirgeln . .   | 7,85 | —    |                |
| Nach starkem Schmirgeln . .    | 2,20 | 1,94 |                |

### 3. Eisen.

|                                |      |      |           |
|--------------------------------|------|------|-----------|
| Anfangswert . . . . .          | 0,77 | 0,81 |           |
| Nach Erhitzen mit Selen 5 Min. | 2,20 | 2,28 | Bräunlich |
| Nach leichtem Schmirgeln . .   | 2,00 | 1,96 |           |
| Nach starkem Schmirgeln . .    | 0,81 | 0,84 |           |

Es liegt hier die Gefahr nahe, daß sich bei längerem Erhitzen schließlich reines Selen auf der Platte niederschlägt, ohne eine Verbindung einzugehen. Ich habe infolgedessen die Eisenplatte so lange erhitzt, bis ein deutlicher Überzug von der Farbe des Selens vorhanden war. Die Platte ergab dann den Effekt 1,38. Eine andere Platte (Zink), auf welche Selen aufgeschmolzen war, ergab die Empfindlichkeiten 2,07

und 1,97. Nach dieser letzten Messung wurde die Platte etwa 8 Stunden bei 135° im Sandbade erwärmt, also in die allotrope Modifikation übergeführt, was sich auch an dem völlig veränderten Aussehen zeigte. Die Größe des lichtelektrischen Effekts ergab sich dann zu 1,30. Diese Werte sind wesentlich kleiner als die im vorigen für die Verbindungen gefundenen, so daß nicht anzunehmen ist, daß unverbundesenes Selen in erheblicher Menge die Platten bedeckte.

§ 17. In derselben Weise wie mit Selen habe ich dann versucht, mit Tellur Verbindungen herzustellen. Hierbei mußte wegen der höheren Schmelz- und Verdampfungstemperatur etwas länger erwärmt werden.

1. Kupfer.

|                                 |      |      |                |
|---------------------------------|------|------|----------------|
| Anfangswert . . . . .           | 2,93 | 3,06 |                |
| Nach Erhitzen mit Tellur 4 Min. | 6,34 | 6,97 | Blau, glänzend |
| Nach leichtem Schmirgeln . .    | 6,15 | 7,40 |                |
| Nach starkem Schmirgeln . .     | 2,98 | 3,20 |                |

2. Silber.

|                                  |      |      |                |
|----------------------------------|------|------|----------------|
| Anfangswert . . . . .            | 2,12 | 2,01 |                |
| Nach Erhitzen m. Tellur 3—4 Min. | 6,29 | 5,90 | Blau, glänzend |
| Nach leichtem Schmirgeln . .     | 6,60 | 7,12 |                |
| Nach starkem Schmirgeln . .      | 2,04 | 2,07 |                |

3. Eisen.

|                                 |      |      |                       |
|---------------------------------|------|------|-----------------------|
| Anfangswert . . . . .           | 0,79 | 0,78 |                       |
| Nach Erhitzen mit Tellur 7 Min. | 0,59 | 0,55 | Matt, grau beschlagen |
| Nach leichtem Schmirgeln . .    | 2,51 | 2,87 | Blank, eisenglänz.    |
| „ „ „ . .                       | 3,09 | 3,61 |                       |
| „ „ „ . .                       | 3,23 | 3,46 |                       |
| Nach starkem Schmirgeln . .     | 0,84 | 0,83 |                       |

Auch hier habe ich Kontrollversuche angestellt, ob der Effekt reinen, auf die Platte hinaufsublimierten Tellurs nicht fälschend wirkt. Zu diesem Zweck wurde die Kupferplatte lange Zeit, ca. 8 Min. mit Tellur im Wasserstoffstrom erhitzt. Die Platte war dann matt schwarz, stellenweise sah ich denselben glitzernden Anflug wie bei der spiegelnden Tellurbelegung im Hartglasrohr. Der Effekt war nur wenig höher als bei Kupfer, nach Schmirgeln mit feinstem Papier aber stieg er bis zu dem Werte an, der für die Tellurverbindung gefunden wurde. Nachstehend die Messung:

|                                 |      |                |
|---------------------------------|------|----------------|
| Anfangswert . . . . .           | 3,06 |                |
| Nach Erhitzen mit Tellur 8 Min. | 3,26 | Schwarz, matt  |
| Nach leichtem Schmirgeln . . .  | 4,37 | Blau, glänzend |
| "          "          " . . .   | 6,10 | "          "   |
| "          "          " . . .   | 6,91 | "          "   |
| "          "          " . . .   | 7,33 | "          "   |
| Nach grobem Schmirgeln . . .    | 3,04 |                |

Aus diesem Versuch sowie aus den Versuchen mit Eisen, bei welchen lange erhitzt werden mußte, ehe eine sichtbare Veränderung der Oberfläche eingetreten war, und bei denen der erste Wert nach dem Herausnehmen gering war, scheint hervorzugehen, daß in der Tat das hinaufsublimierte Tellur, das keine Verbindung eingegangen war, einen geringen Effekt besitzt. Daß der Wert bei Kupfer so viel höher ist als bei Eisen, liegt eben daran, daß die Platte nur zum Teil mit unverbundenem Tellur bedeckt war und der Wert der Verbindung bei Kupfer höher ist als bei Eisen.

Es zeigt sich somit, daß die Verbindungen von Kupfer, Silber und Eisen mit Schwefel, Selen und Tellur eine erheblich höhere Empfindlichkeit haben als das reine Metall. Was diesen Verbindungen eigentümlich ist, ist in chemischer Hinsicht die Angehörigkeit von Schwefel, Selen und Tellur zur

selben Reihe des periodischen Systems. In physikalischer Hinsicht habe ich die Beobachtungen gemacht, daß sich diese Verbindungen gut schmirgeln und polieren lassen, ganz wie die Metalle. Sie zeigen auch Metallglanz und zwar in bestimmter Farbe, Kupfer und Silber blau, Eisen dunkel, etwa bräunlich. Hinsichtlich des Leitvermögens scheint aber nach den Messungen von Streintz<sup>1)</sup> keine Analogie vorhanden zu sein.

### Einfluß der Lichtquelle.

§ 18. In dem letzten Teil der vorliegenden Untersuchungen habe ich mich mit der Frage beschäftigt, welchen Einfluß die Natur der angewandten Strahlung auf die Reihe der Metalle haben könnte. Zu diesem Zweck untersuchte ich, um wieviel Prozent die Einschaltung einer Quarzplatte in den Strahlengang die lichtelektrische Wirkung schwächt. Diese Schwächung setzt sich natürlich aus Reflexion und Absorption zusammen. Daß Quarzplatten verschiedener Herkunft außerordentlich verschieden absorbieren, ist von Pflüger<sup>2)</sup> nachgewiesen worden, welcher für die Wellenlänge 186  $\mu\mu$  die reine Absorption zwischen den Grenzen 32,8 % und 88 % für verschiedene Platten angibt, berechnet für eine 10 mm starke senkrecht zur Achse geschnittene Schicht. Die Absorption steigt im übrigen nach dem ultravioletten Ende des Spektrums hin, so daß die Intensität dieser Wellenbezirke stärker geschwächt wird.

---

<sup>1)</sup> Streintz, Ann. 9, p. 854, 1902.

<sup>2)</sup> Pflüger, Phys. Zs. 5, p. 215, 1904.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß die frisch geschmirgelten Platten erst direkt, dann mit eingeschalteter Quarzplatte, dann wieder ohne diese untersucht wurden. Aus je 3 oder 4 solcher Bestimmungen wurde dann das arithmetische Mittel genommen. Auf diese Weise glaubte ich die Ermüdung, die fälschend wirkt, am besten eliminieren zu können. Das Beispiel einer Zinnplatte möge den Gang eines Versuches veranschaulichen. (Die Quarzplatte war senkrecht zur Achse geschnitten und hatte eine mittlere Dicke von 12,1 mm.)

#### Schwächung durch die Quarzplatte bei Zinn.

|               |      |   |                          |
|---------------|------|---|--------------------------|
| Frei . . . .  | 9,76 | { | Mittel: 9,31             |
| Quarzplatte . | 3,25 |   | Differenz: 6,06 = 65,1 % |
| Frei . . . .  | 8,86 |   |                          |

|               |      |   |                          |
|---------------|------|---|--------------------------|
| Frei . . . .  | 9,65 | { | Mittel: 9,06             |
| Quarzplatte . | 3,21 |   | Differenz: 5,85 = 64,6 % |
| Frei . . . .  | 8,46 |   |                          |

|               |       |   |                          |
|---------------|-------|---|--------------------------|
| Frei . . . .  | 10,13 | { | Mittel: 9,38             |
| Quarzplatte . | 3,27  |   | Differenz: 6,11 = 65,1 % |
| Frei . . . .  | 8,63  |   |                          |

|               |       |   |                          |
|---------------|-------|---|--------------------------|
| Frei . . . .  | 10,21 | { | Mittel: 9,74             |
| Quarzplatte . | 3,50  |   | Differenz: 6,20 = 63,7 % |
| Frei . . . .  | 9,24  |   |                          |

Mittel: 64,4 %

Es sei hier die in gleicher Weise vorgenommene Messung an einer gealterten Zinnplatte angefügt:

|               |      |   |                          |
|---------------|------|---|--------------------------|
| Frei . . . .  | 2,32 | { | Mittel: 2,31             |
| Quarzplatte . | 0,63 |   | Differenz: 1,68 = 72,2 % |
| Frei . . . .  | 2,30 |   |                          |

Bei dieser ermüdeten Platte ist also die Schwächung durch die Quarzplatte bedeutend größer, was durchaus mit dem Sinn der Bemerkung von Hallwachs<sup>1)</sup> zusammenfällt, daß die Ermüdung um so größer erscheint, je langwelligeres Licht man zur Messung benutzt. Die Tabelle IX ergibt die in der angegebenen Weise gewonnene Schwächung bei den einzelnen Metallen. Die absorbierende Quarzplatte war natürlich nur vor die Versuchszelle eingeschoben.

Tabelle IX.

| Metalle | Absorption in % |      |      |      | Mittel |
|---------|-----------------|------|------|------|--------|
| Al      | 56,4            | 56,5 | 57,2 | 56,4 | 56,6   |
| Zn      | 53,0            | 52,3 | 51,2 | 50,0 | 51,6   |
| Mg      | 49,0            | 44,3 | 46,0 |      | 46,4   |
| Sn      | 65,1            | 64,6 | 65,1 | 63,7 | 64,4   |
| Bi      | 69,8            | 68,0 | 66,5 | 67,4 | 67,9   |
| Pb      | 62,3            | 61,0 | 61,2 | 60,2 | 61,2   |
| Cd      | 62,8            | 61,0 | 59,7 |      | 61,2   |
| Cu      | 75,5            | 76,0 | 76,2 |      | 75,9   |
| Ni      | 68,0            | 67,6 | 68,0 |      | 67,9   |
| Ag      | 70,9            | 71,8 | 69,4 |      | 70,7   |
| Co      | 76,0            | 75,3 | 73,7 |      | 75,0   |
| Au      | 69,1            | 70,2 | 72,0 |      | 70,4   |
| Fe      | 72,0            | 73,7 | 72,0 |      | 72,6   |

Die Absorption erweist sich also als sehr verschieden, sie ist besonders groß bei Kupfer, am schwächsten bei Magnesium, und zeigt im allgemeinen einen zunehmenden Gang nach der Seite der weniger empfindlichen Metalle hin.

Es war hier nötig zu prüfen, in welchen Grenzen durch das eingeschaltete Filter vor nur eine Zelle die Proportionali-

---

<sup>1)</sup> Hallwachs, l. c., p. 345.

tät der Ströme mit den Intensitätsschwankungen gestört wurde. Es zeigte sich, daß bei Vergrößerung des Kohlenabstandes bis zu einer Länge, die sich zu der gewöhnlichen etwa wie 5 : 3 verhielt, bei der dicken Quarzplatte ca. 12 %, bei der später verwendeten Kalkspathplatte ca. 16 % Abweichungen vorhanden waren. Da die Länge des Kohlebogens nie so erheblich verändert, sondern nach Möglichkeit stets bei den an der Wand markierten Stellen gehalten wurde, so sind diese Grenzen wohl nicht erreicht worden. Immerhin beeinträchtigt dies die Genauigkeit der Messung um einen Betrag, der nach meiner Schätzung etwa den dritten bis vierten Teil dieser Zahlen ausmachen dürfte.

§ 19. Die Absorption anderer Filter wurde in etwas anderer Weise, nämlich so bestimmt, daß die Reihe der Metalle ohne und mit Filter aufgestellt wurde. Dabei zeigte es sich, daß die Metalle ohne Filter alle etwas kleinere Werte hatten, als die im § 12 gefundenen, was ich, wie schon in § 11 angeführt, auf eine Zunahme der Empfindlichkeit der Platinzelle zurückführe. Als Filter wurden verwendet eine sehr durchsichtige Kalkspathplatte von 11 mm Dicke, und eine Uviolglasplatte (Schott und Gen. U. V. 3199) von 1.8 mm Dicke.

Die nachstehende Tabelle X gibt eine Zusammenstellung dieser Messungen.

Kolumne 2 enthält die Reihe der Metalle ohne Absorptionsfilter, Kolumne 3 ergibt die aus dieser Reihe gewonnenen Zahlen, wenn davon die nach Tabelle IX bestimmten Prozente abgezogen werden, also die Werte mit vorgeschalteter Quarzplatte. Kolumne 4 gibt 2 Meßreihen mit vorgeschalteter Kalkspathplatte und die letzte Kolumne mit der Uviolglasplatte als Absorptionsfilter.

Tabelle X.

| Metall | frei | Quarzpl. | Kalkspathplatte |                    | Uviolpl. |
|--------|------|----------|-----------------|--------------------|----------|
| Al I   | 20,5 | 8,9      | 7,16            | 7,59               | 0,65     |
| Al II  | 19,3 | 8,4      | 7,41            | 7,41               | 0,59     |
| Zn II  | 12,6 | 5,9      | 4,24            | 4,44               | 0,17     |
| Zn III | 11,6 | 5,62     | 4,37            | 4,21               | 0,21     |
| Mg II  | 8,92 | 4,78     | 4,60            | 4,70               | 0,36     |
| Mg I   | 9,4  | 5,04     | 4,46            | 4,64               | 0,34     |
| Sn II  | 8,30 | 2,94     | 1,79            | 1,94               | 0,02     |
| Bi     | 7,41 | 2,38     | 1,11            | 1,30               | unmeßbar |
| Cd I   | 5,94 | 2,31     | 1,49            | 1,86               | 0,03     |
| Cd II  | 6,58 | 2,55     | 1,65            | 2,82 <sup>1)</sup> | 0,03     |
| Pb     | 5,34 | 2,08     | 1,07            | 1,10               | unmeßbar |
| Cu I   | 4,91 | 1,19     | 0,38            | 0,47               | 0        |
| Cu II  | 4,73 | 1,14     | 0,43            | 0,43               | 0        |
| Cu III | 5,17 | 1,25     | 0,41            | —                  | —        |
| Ni I   | 4,44 | 1,43     | 0,73            | 0,75               | unmeßbar |
| Ni II  | 4,17 | 1,34     | 0,72            | 0,71               | —        |
| Ag III | 2,93 | 0,86     | 0,25            | 0,20               | 0        |
| Co I   | 2,46 | 0,62     | 0,34            | 0,38               | 0        |
| Co II  | 2,51 | 0,63     | 0,35            | 0,39               | —        |
| Au     | 2,31 | 0,69     | 0,27            | 0,20               | 0        |
| Fe I   | 1,37 | 0,38     | 0,18            | 0,21               | 0        |
| Fe II  | 1,18 | 0,32     | 0,16            | 0,23               | —        |

Man sieht, daß in der Tat die Metalle ihre Stellung in der Reihe vertauschen können, wie z. B. in der vierten Kolonne Magnesium-Zink, Nickel-Kupfer. Auch quantitativ

<sup>1)</sup> Diesen sehr hohen, gar nicht mit den anderen Messungen übereinstimmenden Wert kann ich nur durch irgendwelche Verunreinigung der Kohle, die das Auftauchen stark wirksamer Linien verursachte, erklären.

ändern sich die Verhältnisse. Während z. B. der Wert von Magnesium in der ersten Kolumne etwa das Doppelte von Kupfer ist, ist er in der vierten das Zehnfache. Übrigens gewinnt die Reihe, je mehr kurzwelliges Licht absorbiert wird, desto mehr Ähnlichkeit mit der von Ramsey und Spencer gefundenen. — Mit diesen Ergebnissen ist ein Beleg dafür erbracht, daß man mit einer starken selektiven Empfindlichkeit der einzelnen Metalle für verschiedene Wellenlängen zu rechnen hat. Für die schon bei Tageslicht empfindlichen Metalle Na, K und Rb ist dies bereits von Elster und Geitel<sup>1)</sup> erwiesen. Die von Lenard<sup>2)</sup> gegebene Auffassung des Hallwachseffektes als Resonanzphänomen gewinnt damit weitere Wahrscheinlichkeit.<sup>3)</sup>

Um die Verschiebungen zwischen den Metallen anschaulicher zu machen, sind die Verhältnisse in Fig 5 folgendermaßen graphisch dargestellt. In willkürlichen, gleichen Abscissenabständen sind die Werte der Metalle, die sie in den Reihen mit verschiedenen Filtern einnehmen, als Ordinaten aufgetragen. Die Anordnung ist so, daß die Menge des Lichtes kürzerer Wellenlänge von links nach rechts abnimmt. Für die Filter sind die Werte mit einem hinzubemerkten Faktor, der lediglich die Übersicht verbessern soll, multipliziert. Dieser Faktor könnte an sich beliebig sein und wurde hier so gewählt, daß die Kurve für ein Metall — gewählt wurde Magnesium — eine gerade Linie bildete. In die Figur sind nur fünf Metalle aufgenommen.

---

<sup>1)</sup> Elster und Geitel, Ann. 52, p. 433, 1894.

<sup>2)</sup> Lenard, Ann. 8, p. 149, 1902.

<sup>3)</sup> *In einer inzwischen erschienenen Arbeit, hat Ladenburg (Ber. der ph. Ges. 5, p. 504, 1907) den Einfluss der Wellenlänge eingehender untersucht, und mit spektraler Zerlegung gefunden, dass der lichtelektrische Effekt, bezogen auf gleiche auffallende Energie, nach der Seite der kürzeren Wellen hin stetig steigt.*

§ 20. Hiernach schien es von Interesse, auch die selektive Empfindlichkeit der Metallsulfide einer Prüfung zu unterziehen, da möglicherweise die Diskrepanz zwischen den Beobachtungen von Ramsey und Spencer und den Resultaten anderer Experimentatoren hierdurch ihre Erklärung finden würde. Die Tabelle XI ergibt für die Sulfide, welche die stärkste Wirkung zeigten, die durch die drei verschiedenen Filter hindurchgelassene Wirkung in Prozenten des bei freier Bestrahlung vorhandenen Effekts.

Tabelle XI.

|                  | Quarzpl. | Kalkspathpl. | Uviolpl. |
|------------------|----------|--------------|----------|
| Kupfersulfid . . | 32,2     | 10,2         | 0        |
| Silbersulfid . . | 28,2     | 6,0          | 0        |
| Bleisulfid . . . | 28,8     | 8,8          | 0        |
| Eisensulfid . .  | 25,7     | 6,0          | 0        |

Es zeigt sich danach, daß die bei freier Beleuchtung mit der Bogenlampe so erheblich empfindlichen Sulfide in ihrer Wirkung nach dem sichtbaren Gebiete hin stark abnehmen, und bei der Benutzung einer Uviolglasplatte als Filter überhaupt keine Wirkung mehr zeigen. Die Aluminiumplatte gab, wie aus Tabelle X zu ersehen ist, unter gleichen Umständen noch einen verhältnismäßig starken Strom, und auch Zink und Magnesium zeigten noch gut meßbare Empfindlichkeiten. Daß Ramsey und Spencer überhaupt Wirkungen mit der Uviolampe erzielt haben, liegt wohl daran, daß der Quecksilberbogen bedeutend mehr langwellige Ultraviolettstrahlung enthält, als der gewöhnliche Kohlebogen.

Für die Sulfide von Kupfer, Silber, Blei und Eisen sind, unter Zugrundelegung der höchsten, in den früheren §§ erhaltenen Werte in Fig. 5 die nach demselben Schema wie für die Metalle konstruierten Kurven eingetragen. Da die Unter-

suchung der Sulfide aber kurz nach der in § 12 aufgestellten Metallreihe vorgenommen war, d. h. zu einer Zeit, wo eine kleinere Empfindlichkeit der Platinzelle angenommen werden muß, so wurde dieser Wert durch den Mittelwert des Verhältnisses dividiert, den die entsprechenden Werte der Metalle in Tabelle VIII und Tabelle X ergeben. Diese Zahl ergab sich zu 1,25. — Es ist ersichtlich, wieviel stärker die Wirkung bei den Sulfiden mit der Menge des ultravioletten Lichtes abnimmt als bei den Metallen.

Das eigentümliche Verhalten dieser Substanzen legt folgende Betrachtung nahe. Nach der Theorie hängen Lichtabsorption und Metallglanz zusammen.<sup>1)</sup> Über Beziehungen zwischen Absorption und Hallwacheffekt sind zahlreiche Versuche mit positivem Ergebnis angestellt.<sup>2)</sup> Nun ist der Metallglanz um so stärker, je größer der Absorptionsindex ist, und wenn dieser eine Funktion der Wellenlänge ist, so glänzt das Metall in der Farbe des größten Absorptionsindex.<sup>3)</sup> Kupfersulfid und Silbersulfid zeigen nun, wie bereits erwähnt, nach Politur einen ausgesprochen blauen, die anderen empfindlichen Sulfide wenigstens dunklen Glanz. Es ist freilich nicht mehr als eine Vermutung, daß der Absorptionsindex dieser Verbindungen, die man wie Metalle behandeln kann, nach der ultravioletten Seite des Spektrums noch mehr zunimmt. Gelegentliche Versuche mit sehr dünnen, auf Quarzplatten hergestellten Schwefelsilberschichten zeigten, daß die für sichtbares Licht sehr gut durchsichtigen Schichten von dem auf eine Schwefelsilberplatte wirksamen Licht nichts durchließen.

---

<sup>1)</sup> Drude, Lehrb. d. Optik, 2. Aufl., 1906, p. 345.

<sup>2)</sup> Stoletow, C. R., 106, p. 1593, 1888 (Beibl. 12, 723).  
Hallwachs, Ann. 37, p. 666, 1889.

<sup>3)</sup> Drude, l. c.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind also im wesentlichen folgende:

1. Es wurde eine Methode zur Vergleichung des Hallwachseffektes erprobt, bei welcher die von den Intensitätsschwankungen der Lichtquelle herrührenden Fehler vermieden wurden. — Die Empfindlichkeit der Anordnung läßt sich, wie ersichtlich, durch Verkleinerung der Kapazitäten etc. — noch größer machen, als es für vorliegende Zwecke notwendig war.

2. Es wurde die Reihe der festen Metalle in Luft für Bogenlampenlicht aufgestellt.

3. Es wurde gezeigt, daß eine Anzahl von Metallsulfiden bei diesem Licht einen wesentlich höheren Effekt besitzen als die reinen Metalle.

4. Dieselbe Erscheinung wurde bei den Verbindungen von Kupfer, Silber und Eisen mit Selen und Tellur gefunden.

5. Die Reihe der Metalle erwies sich als abhängig von der Natur des verwendeten Lichts, so daß schon aus diesem Grunde von einer Identität der lichtelektrischen Reihe mit der Voltaschen Spannungsreihe ohne Einschränkung nicht gesprochen werden kann.

6. Die untersuchten Metallsulfide zeigten ihre hohe Empfindlichkeit nur bei Bestrahlung mit Licht von vorwiegend kürzeren Wellenlängen.

---

Zum Schluß möchte ich an dieser Stelle Herrn Geh.-Rat Rubens für das wohlwollende Interesse an der vorliegenden Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Fig. 1.

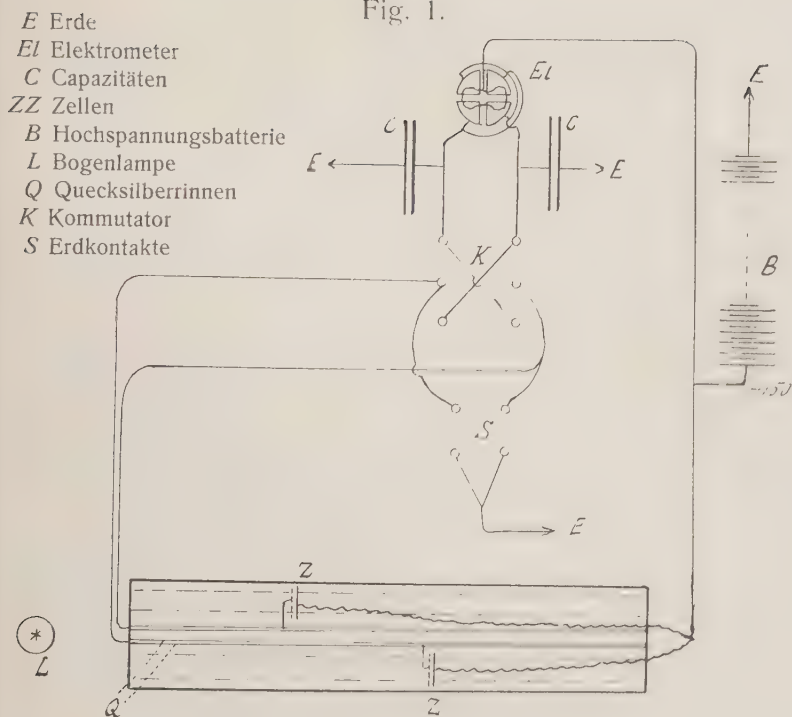


Fig. 2.

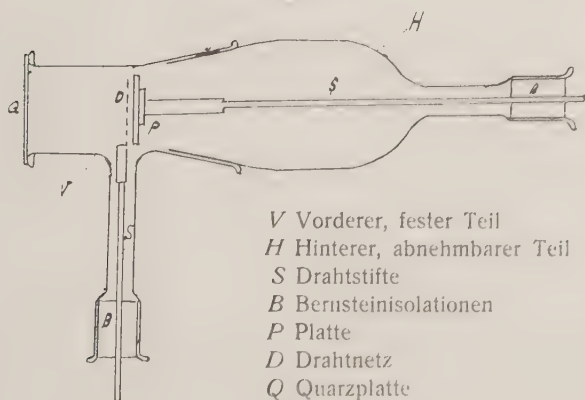


Fig. 3.

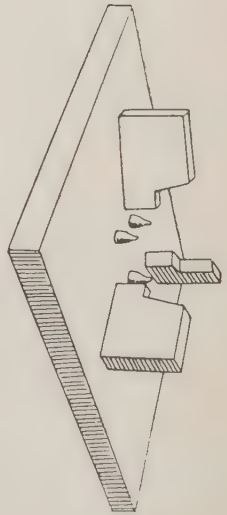


Fig. 4.

Verhältnis Pt : CuO (Tab. V)

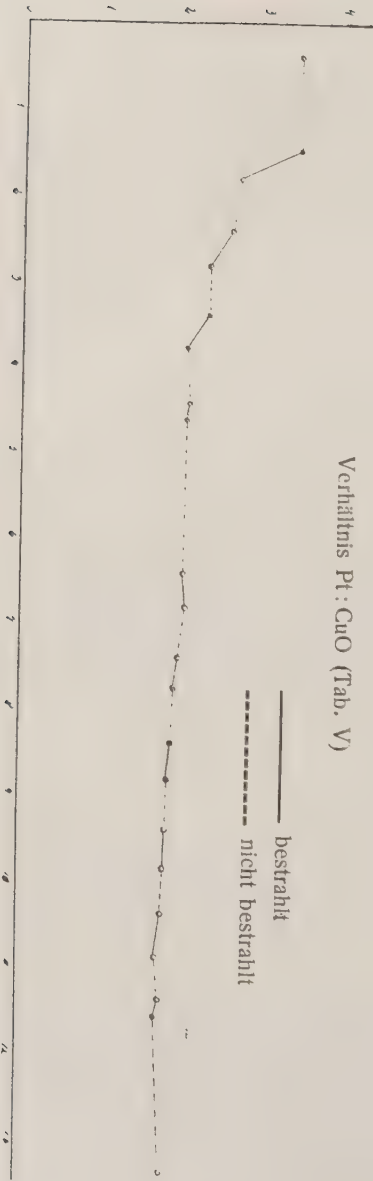
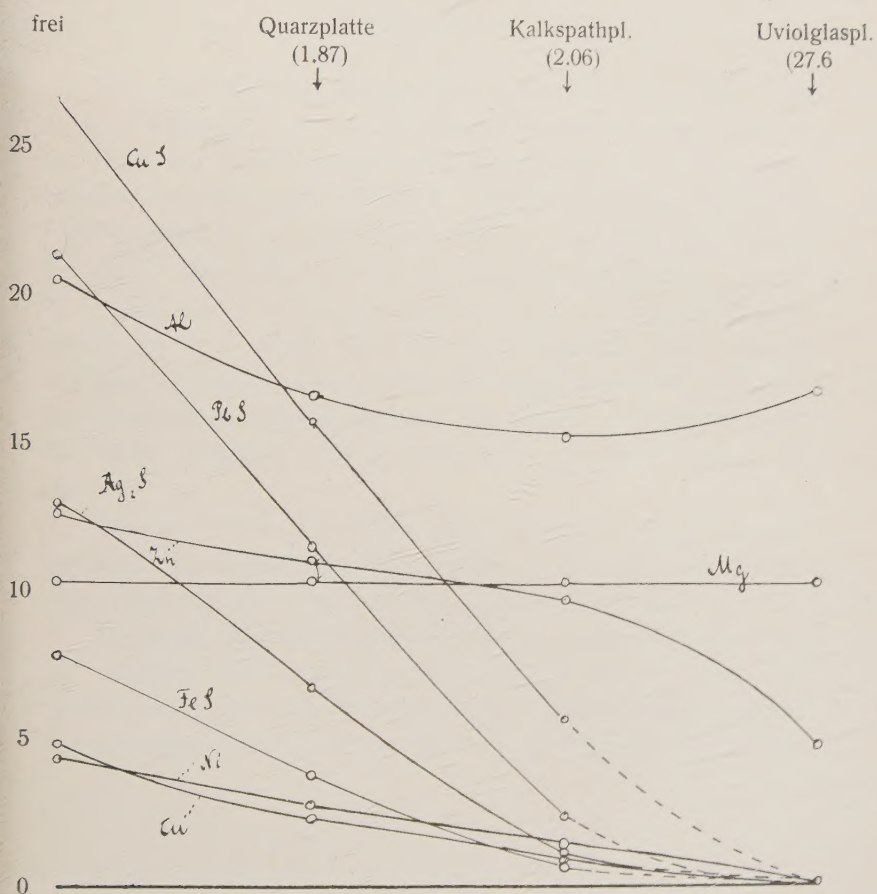


Fig. 5.





## Lebenslauf.

Ich, Karl Wilhelm Philipp Herrmann, bin am 4. März 1882 zu Berlin geboren und bin evangelischer Konfession. Ich bin der Sohn des Fabrikbesitzers Nachmann Herrmann und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Weidner. Ich besuchte das Kgl. Wilhelmsgymnasium in Berlin und erhielt Ostern 1901 das Zeugnis der Reife. Nach dem ersten akademischen Semester, das ich in Freiburg i. B. zubrachte, bezog ich die Universität Berlin im Herbst 1901. Vom April 1903 ab beschäftigte ich mich im Berliner physikalischen Institut mit experimentellen Arbeiten. Die Promotionsprüfung bestand ich am 14. November 1907. Ich hörte während meiner Studienzeit die Vorlesungen der Herren

Blasius, Dessoir, Drude, Dyroff, Fischer, Frobenius, Gabriel, Himstedt, Knoblauch, Landolt, Loewy, Paulsen, Planck, Pringsheim, Rickert, Rubens, Schwarz, Starke, Warburg.

Ihnen allen, insonderheit den Herren, unter deren Leitung ich experimentell arbeitete, Geh. Rat Warburg, Geh. Rat Rubens, sowie dem verstorbenen Prof. Drude, dessen Andenken mir unvergänglich sein wird, gebührt mein aufrichtiger Dank.

---

